Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053669

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 008 442.4

Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 February 2005 (21.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



PCT/EP2004/053669

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 2 1 FEB 2005

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 008 442.4

Anmeldetag:

19. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Siliciumverbindungen für die Erzeugung von

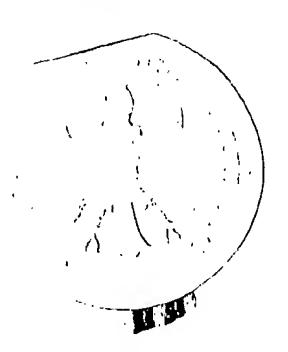
SiO₂-haltigen Isolierschichten auf Chips

IPC:

H 01 L, C 23 C



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 2. April 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

SLe

Stremme

. }

5

10

15

20

25

Siliciumverbindungen für die Erzeugung von SiO₂-haltigen Isolierschichten auf Chips

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips und die Verwendung spezieller Prekursoren hierfür. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechend erhältliche Isolierschicht sowie Chips, die mit einer solchen Isolierschicht versehen sind.

Man ist bestrebt, immer leistungsfähigere Computerchips bereitzustellen, was beispielsweise durch eine Erhöhung der Transistorendichte und fortschreitende Miniaturisierung erreicht werden kann. Gleichzeitig unterliegen die Chips auf Basis von hochreinem Silicium einem starken Kostendruck. Dies bedeutet einerseits, dass gegebenenfalls neue Isolationsschichten mit modifizierten Eigenschaften Erfolg versprechen und diese andererseits auch kostengünstig erzeugt werden müssen. Die Isolierung beruht auf einer Herabsetzung der elektrostatischen Kraft zweier durch diese Substanz getrennten Ladungen. Dadurch wird die kapazitative Wechselwirkung benachbarter Leiterbahnen erniedrigt.

Bei der heutigen Chip-Herstellung werden Isolationsschichten vorwiegend aus silikatischen Schichten auf SiO₂-Basis aufgebaut, wobei als Prekursor für die Erzeugung der Schichten speziell Tetraethoxysilan (TEOS) aus der umfangreichen Reihe der Silane eingesetzt wird. Mit TEOS bestehen gute Erfahrungen bezüglich der Bearbeitbarkeit. Bisher reichte die mit diesem Material erzeugbare Isolationswirkung aus. Die mechanischen Eigenschaften der mit TEOS erzeugten Schichten sind in der Regel gut. Dazu nutzt man die CVD-Technik (Chemical Vapor Deposition) oder die Spin-on-Methode (Andreas Weber, "Chemical vapordeposition – eine Übersicht", Spektrum der Wissenschaft, April 1996, Seite 86 bis 90; Michael McCoy, "Completing the circuit" C&EN, November 2000, Seiten 17 bis 24).

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, einen weiteren Prekursor für die Erzeugung einer Isolierschicht auf Chips bereitzustellen.

Die gestellte Aufgabe wurde erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

So wurde in überraschender Weise gefunden, dass man in einfacher, wirtschaftlicher und wirkungsvoller Weise als Prekursoren zur Erzeugung einer Isolierschicht auf Chips auch eine spezielle Siliciumverbindung aus der Reihe der Vinylalkoxysilane, Alkylalkoxysilane, Alkylarylalkoxysilane, Arylalkoxysilane, Methylorthosilikat sowie C3- bis C5-Alkylorthosilikate, Orthosilikate von Glykolen, Orthosilikate von Polyethern, Hydrogenalkoxysilane, Hydrogenaryloxysilane, Alkylhydrogensilane, Alkylhydrogenalkoxysilane, Dialkylhydrogenalkoxysilane, Arylhydrogensilane, Arylhydrogenalkoxysilane, Acetoxysilane, Silazane, Siloxane, organofunktionelle Silane, die mindestens eine Acetoxy-, Azido-, Amino-, Cyano-, Cyanato-, Isocyanato- oder Ketoximato-Gruppe tragen, organofunktionelle Silane, die mindestens einen Heterozyklus aufweisen, wobei das Siliciumatom selbst dem Heterozyklus angehören kann oder kovalent an diesen gebunden ist, oder eine Mischung aus mindestens zwei Siliciumverbindungen der hier genannten Verbindungsklassen oder ein Gemisch von Tetraethoxysilan mit mindestens einer Siliciumverbindung der hier genannten Verbindungsklassen vorteilhaft verwenden kann. Als Alkoxygruppen werden dabei insbesondere Methoxy- und Ethoxygruppen bevorzugt. So können hier genannte Siliciumverbindungen erfindungsgemäß als Prekursoren bei der Erzeugung von SiO₂-haltigen Isolierschichten auf Chips vorteilhaft mittels CVD-Technik oder nach Erfindungsgemäß erhältliche Spin-on-Methode werden. eingesetzt der Isolierschichten auf Chips zeichnen sich vorteilhaft durch eine hervorragende Leistungsfähigkeit und eine positive Kostenentwicklung aus.

25

30

15

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Prekursor mindestens eine Siliciumverbindung aus der Reihe Vinylsilane, Alkylalkoxysilane, Alkylarylalkoxysilane, Arylalkoxysilane, C₁- sowie C₃- bis C₅- Alkylorthosilikate, Orthosilikate mit Glykolresten, Orthosilikate mit Polyetherresten, Hydrogenalkoxysilane, Hydrogenaryloxysilane, Alkylhydrogensilane, Alkylhydrogensilane, Arylhydrogensilane, Arylhydrogensilane, Arylhydrogenalkoxysilane, Acetoxysilane, Silazane, Siloxane, organofunktionelle Silane, die mindestens

15

20

25

30

eine Acetoxy-, Azido-, Amino-, Cyano-, Cyanato-, Isocyanato- oder Ketoximato-Gruppe tragen, organofunktionelle Silane, die mindestens einen Heterozyklus aufweisen, wobei das Siliciumatom selbst dem Heterozyklus angehören kann oder kovalent an diesen gebunden ist, oder eine Mischung aus mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen oder ein Gemisch von Tetraethoxysilan mit mindestens einer der zuvor genannten Siliciumverbindungen einsetzt.

Als erfindungsgemäß besonders bevorzugte Beispiele für Prekursoren – aber nicht ausschließlich - sind nachfolgende Verbindungen zu nennen:

Vinylalkoxysilane, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylsilane mit Polyetherresten bzw. Glykolresten, die im Wesentlichen der allgemeinen Formel

$$(CH_3)_x$$

|
 $H_2C=CH-Si-[(OR^1)_n-OR]_{3-x}$

mit $R^1 = -(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, x = 0 oder 1, n = 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, und R = H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, wobei Gruppen R auch verzweigte Alkylreste sein können, genügen, beispielsweise Vinyltris(methoxyethoxy)silan, sowie Vinylalkylalkoxysilane, wie Vinylmethyldialkoxysilan, Vinylarylalkoxysilane, sowie Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, i- und n-Propyltrimethoxysilan, i- und n-Propyltriethoxysilan, i- und n-Butyltrimethoxysilan, i- und n-Butyltriethoxysilan, tert.-Butyltrimethoxysilan, tert.-Butylriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, ethoxysilan, n-Propylmethyldimethoxysilan, Methylorthosilikat, n-Propylorthosilikat, Tetrabutylglykolorthosilikat, Amyltrimethoxysilan, Bis(methyltriethylenglykol)dimethylsilan, 2-(Cyclohex-3-enyl)ethyltriethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentylmethyldimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Di-i-butyldimethoxysilan, Di-i-propyldimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 2-Phenylethyltriethoxysilan, 2-Phenylethylmethyldiethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxy-2-methyl-

15

20

25

Methyldiethoxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxy-2-methyl-propyltrimethoxysilan, Methylpropyldimethoxysilan, Trimethoxysilan, Methylpropyldiethoxysilan, silan, Triethoxysilan, Dimethylethoxysilan, Triethylsilan, Methyltriacetoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Di-tert-butoxydiacetoxysilan, Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilazan, N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid, 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 3-Acetoxypropyltrimethoxysilan, 3-Acetoxypropyltriethoxysilan, Trimethylsilylacetat, 3-Azidopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Amino-2-methylpropyltriethoxysilan 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, propyltriethoxysilan, Trimethylsilylnitril, 3-Cyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Cyanatopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Methyltris(methylethylketoximato)silan, N-(1-Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-2, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)propyltriethoxysilan, 1-Trimethylsilyl-1,2,4-triazol, 3-Morpho-3-Morpholinopropyltriethoxysilan 2,2sowie linopropylmethyldiethoxysilan, Dimethoxy-1-oxa-2-sila-6,7-benzocycloheptan sowie kondensierte bzw. cokondensierte Silane, Oligosiloxane bzw. Polysiloxane aus beispielsweise einem Prekursoren, z. B. wie mehreren der genannten oder zuvor Vinyltrimethoxysilanoligomere (DYNASYLAN® 6490), Vinyltriethoxysilanoligomere (DYNASYLAN® 6498) sowie Vinyl/Alkylsiloxancooligomere (DYNASYLAN® 6590) um nur einige Beispiele zu nennen -, oder cokondensierte Oligosiloxane, wie sie beispielsweise - aber nicht ausschließlich - aus EP 0 716 127 A2 sowie EP 0 716 128 A2 zu entnehmen sind (u. a. DYNASYLAN® HS 2627, DYNASYLAN® HS 2909, DYNASYLAN® HS 2776, DYNASYLAN® HS 2775, DYNASYLAN® HS 2926).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man die Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips bevorzugt in an sich bekannter Weise mittels CVD-Technik oder nach der Spin-on-Methode durch.

30

Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht mittels CVD-Technik wie folgt durch:

In einem geeigneten Reaktor, z. B. Applied Centura HAT oder Novellus Concept One 200, kann man oben genannte Prekursoren auf Siliciumbasis oder Mischungen von Prekursoren verdampfen und an heißen Oberflächen, z. B. einem Siliciumwafer, zum festen Schichtmaterial reagieren lassen. Als vorteilhaft haben sich neuere Abwandlungen dieses Verfahrens, wie zum Beispiel RPCVD (reduced pressure chemical vapor deposition), LPCVD (low presure chemical vapor deposition) sowie PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) erwiesen, da diese eine schnellere Abscheidung bei zum Teil deutlich reduzierter Temperatur ermöglichen.

Ferner kann man zur erfindungsgemäßen Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips nach der Spin-on-Methode arbeiten, wobei man in der Regel wie folgt verfährt:

Ublicherweise werden flüssige, siliciumhaltige Verbindungen, Mischungen flüssiger, siliciumhaltiger Verbindungen oder Lösungen dieser Verbindungen in geeigneten verdampfbaren Lösungsmitteln auf die Oberfläche eines Siliciumwafers aufgebracht und durch Rotation des Wafers ein gleichmäßiger dünner Film erzeugt. Durch eine anschließende Trocknung bei 20 bis 500 °C kann der so erzeugte Film gehärtet werden.

20

5

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Isolierschicht für Chips, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Ebenso ist Gegenstand der Erfindung ein Chip mit Isolierschicht, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Ferner ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die erfindungsgemäße Verwendung hier offenbarter Prekursoren zur Erzeugung einer Isolierschicht auf Chips.

15

20

Patentansprüche:

 Verfahren zur Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips, dadurch gekennzeichnet,

dass man als Prekursor mindestens eine Siliciumverbindung aus der Reihe Vinylsilane, Alkylalkoxysilane, Alkylarylalkoxysilane, Arylalkoxysilane, C₁- und C₃- bis C₅-Alkylorthosilikate, Orthosilikate mit Glykolresten, Orthosilikate mit Polyetherresten, Hydrogenalkoxysilane, Hydrogenaryloxysilane, Alkylhydrogen-Alkylhydrogenalkoxysilane, Dialkylhydrogenalkoxysilane, silane, Arylhydrogensilane, Arylhydrogenalkoxysilane, Acetoxysilane, Silazane, Siloxane, organofunktionelle Silane, die mindestens eine Acetoxy-, Azido-, Amino-, Cyano-, Cyanato-, Isocyanato- oder Ketoximato-Gruppe tragen, organofunktionelle Silane, die mindestens einen Heterozyklus aufweisen, wobei das Siliciumatom selbst dem Heterozyklus angehören kann oder kovalent an ist, oder eine Mischung mindestens gebunden aus zwei Siliciumverbindungen der hier genannten Verbindungsklassen oder ein Gemisch von Tetraethoxysilan mit mindestens einer Siliciumverbindung der hier genannten Verbindungsklassen einsetzt.

Verfahren nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass man die Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips mittels
 CVD-Technik oder nach der Spin-on-Methode durchführt.

25 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Prekursor aus der Reihe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylsilane mit Polyetherresten sowie Glykolresten, Vinyl-Vinylmethyldialkoxysilan, tris(methoxyethoxy)silan, Vinylarylalkoxysilane, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, 30 Methyltrimethoxysilan, methoxysilan, Propyltriethoxysilan, Butyltrimethoxysilane, Butyltriethoxysilane, Phenyltriethoxysilan, Propylmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,

15

20

25

Methylorthosilikat, n-Propylorthosilikat, Tetrabutylglykolorthosilikat, Amyltri-Bis(methyltriethylenglykol)dimethylsilan, 2-(Cyclohex-3-enyl)methoxysilan, ethyltriethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentylmethyldimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Di-i-Di-i-propyldimethoxysilan, Dicyclopentyldimethoxysilan, butyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 2-Phenylethyltriethoxysilan, 2-Phenylethylmethyldiethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxy-2-methylpropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxy-2-methylpropyltrimethoxysilan, Methyldiethoxysilan, Methylpropyldimethoxysilan, Trimethoxysilan, Methylpropyldiethoxysilan, Triethoxysilan, Dimethylethoxysilan, Triethylsilan, Methyltriacetoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Di-tert-butoxydiacetoxysilan, Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilazan, N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid, 1,3-Divinyltetramethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan, 1,1,3,3-3-Acetoxypropyltrimethoxysilan, 3-Acetoxypropyltri-Tetramethyldisiloxan, Trimethylsilylacetat, 3-Azidopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3ethoxysilan, aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltri-3-Amino-2-methylpropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, methoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Cyanopropyltriethoxysilan, Trimethylsilylnitril, 3-Cyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Cyanatopropyltriethoxy-3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, silan, Methyltris(methylethylketoximato)silan, N-(1-Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-2, 3-(4,5-Dihydroimidazolyl)propyltriethoxysilan, 1-Trimethylsilyl-1,2,4-triazol, 3-Morpholinopropylmethyldiethoxysilan, 3-Morpholinopropyltriethoxysilan sowie 2,2-Dimethoxy-1-oxa-2-sila-6,7-benzocycloheptan sowie kondensierte bzw. cokondensierte Silane, Oligosiloxane bzw. Polysiloxane einsetzt.

- 4. Isolierschicht für Chips erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 30 5. Chip mit Isolierschicht erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

6. Verwendung von Prekursoren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Erzeugung einer Isolierschicht auf Chips.

Zusammenfassung:

Siliciumverbindungen für die Erzeugung von SiO₂-haltigen Isolierschichten auf Chips

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer SiO₂-haltigen Isolierschicht auf Chips und die Verwendung spezieller Prekursoren hierfür. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechend erhältliche Isolierschicht sowie Chips, die mit einer solchen Isolierschicht versehen sind.

DO/ EO WORKSHEET

Fred Smith, Patent Application Specialist/ National Stage Division U.S. Appl. No. _ 10/586675 International Appl. No. PCT/CDZOO Application filed by: \square 20 months \bowtie 30 months **WIPO PUBLICATION INFORMATION:** Publication No.: WO200 5/080020 Publication Language:

English German Japanese Chinese Korean ☐ French ☐ Spanish ☐ Russian ☐ Other: _ Publication Date: 1 Sept 200 5 Not Published: U.S. only designated EP request Published: EP request INTERNATIONAL APPLICATION PAPERS IN THE APPLICATION FILE: International Application (RECORD COPY) PCT/IB/306 Request form PCT/RO/101 Article 19 Amendments PCT/ISA/210 - Search Report : X EP DIP DIE DAU PCT/IPEA/409 IPER: DEP DJP DSE DAU ☐ US ☐ FR ☐ CN ☐ ES ☐ RU ☐ AT ☐ KR ☐ ___ ☐ NONE □ US □ FR □ CN □ ES □ RU □ AT □ KR □ ___ Search Report References Annexes to 409 Priority Document (s) No. PCT/ISA/237: DEP DUP DE DAU O US O FR O CN O ES O RU O AT O KR O ____ □ N/A PCT/IPEA/409 or PCT/ISA/237 was NOT AVAILABLE at the time Priority Document was NOT AVAILABLE at the time of paralegal review of paralegal review Other: RECEIPTS FROM THE APPLICANT (other than checked above): Basic National Fee (or authorization to charge) Preliminary Amendment(s) Filed on: 1. □ same as 371 request date 2. ______ 3. _____ Information Disclosure Statement(s) Filed on: same as 371 request date 2. ____ 3. Drawing Figure(s) - (# of drwgs. Assignment Document (forwarded to Assignment Branch) Assignee Statement Under 37 CFR 3.73(b) Translation of Article 19 Amendments □ entered □ not entered: Assignee PG Publication Notice • not a page for page substitution • replaced by Article 34 Amendment Substitute Specification Filed on: Annexes to 409 entered not entered: Verified Small Status Statement not a page for page substitution ono translation other: Oath/ Declaration (executed) Oath/ Declaration unsigned uno cinzenship unother Application Data Sheet Sequence Listing **DNA Diskette** Power of Attorney Change of Address Other: NOTES: ☐ I.A. used as Specification Other: 35 U.S.C. 371 - Receipt of Request (PTO-1390) 7 / day 20/yr. 200 le mo. Date Acceptable Oath/ Declaration Received $/_{\rm yr.}$ 200 / day ☐ Same as 371 Req. Date; O mo. Date of Completion of requirements under 35 U.S.C. 371 $/_{\rm yr.} 200$ / day □ Same as 371 Req. Date; □ Same as OATH Date; □ mo. Date of Completion of DO/ EO 903 - Notification of Acceptance Date of Completion of DO/ EO 905 - Notification of Missing Requirements Date of Completion of DO/EO 909 - Notification of Abandonment Date of Completion of DO/ EO 916 - Notification of Defective Response. Date of Completion of DO/ EO 922 - Notification to Comply w/ Requirements for Patent Applications Containing Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Disclosures Date of Completion of DO/ EO 923